Beiträge zur Kenntnis des Benzylidenanilinnitrils.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde
eines Doktors der technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Victor Rhomberg aus Dornbirn.

Referent:
Professor Dr. Gustav Schultz.

Korreferent:
Professor Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 14. März 1903.

Dornbirn 1903.
Buchdruckerei F. A. Feurstein.

Beiträge zur Kenntnis des Benzylidenanilinnitrils.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur

Erlangung der Würde
eines Doktors der technischen Wissenschaften
(Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

ACAD. LIBRARY MUNICH

Vorgelegt von

Victor Rhomberg aus Dornbirn.

Referent:
Professor Dr. Gustav Schultz.

Korreferent:
Professor Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 14. März 1903.

Dornbirn 1903.
Buchdruckerei F. A. Feurstein.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555418_0086

Meinen lieben Eltern gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der königl. technischen Hochschule München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Gustav Schultz, sowie insbesondere Herrn Dr. G. Rohde, Assistent an der königl. technischen Hochschule, für das mir im reichsten Maße bezeugte Wohlwollen und für die mir ertheilten Rathschläge meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

H. Schiff[1]) hat schon vor langer Zeit gefunden, dass Anilin und andere aromatische und fette primäre Basen, mit Aldehyden unter Wasseraustritt zu Verbindungen von der allgemeinen Form:

$$R - N = C\begin{matrix} R_1 \\ < \\ H \end{matrix}$$

sich vereinigen können; aber erst W. v. Miller und Plöchl[2]) haben die nach ihrem Entdecker, als Schiffsche Basen bezeichneten, obigen Verbindungen einem eingehenden Studium unterzogen und die große Reaktionsfähigkeit derselben erkannt. Der Grund dieser großen Reaktionsfähigkeit liegt in dem der Constitution der Aldehyde entsprechenden Bau der Schiffschen Basen, und dementsprechend lassen sich die Reaktionen derselben häufig in Parallele mit den Aldehydreaktionen bringen. So finden sich verschiedene Additionsreaktionen der Aldehyde, z. B. die Anlagerung von $CN-H$, H_2 und SO_3HNa bei den

[1]) Ann. 131, pg. 118; Ann. Suppl. III., pg. 343; Ann. 140, pg. 92; Ann. 210, pg. 114.

[2]) Ber. 25, pg. 2020 u. s. f.

Schiffschen Basen wieder [1]), wobei unter Anfsprengung der Doppelbindung zwischen N und C stets ein Wasserstoffatom an dem Stickstoff und der Rest des addierten Körpers an dem doppelt gebundenen Kohlenstoff angelagert wird. Ferner entspricht der Aldolreaktion der fetten Aldehyde bei Schiffschen Basen die Bildung der bimolekularen sekundären Basen vom Typus des Aethylidenanilins:

$$\begin{matrix} CH_3—CH=N—C_6H_5 \\ + \\ CH_3—CH=N—C_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3—CH—NH—C_6H_5 \\ | \\ CH_2—CH=N—C_6H_5 \end{matrix} \quad [2])$$

Diese weitgehende Aehnlichkeit im Verhalten der Aldehyde und Schiffschen Basen gab Veranlassung, dass W. v. Miller und Plöchl versuchten, ob die aromatischen Schiffschen Basen nach Art der aromatischen Aldehyde vielleicht auch einer Art Benzoinreaktion fähig wären, z. B. im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5—CH=N—C_6H_4—CH_3 \\ + \\ C_6H_5—CH=N—C_6H_4—CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5—CH—NH—C_6H_4—CH_3 \\ | \\ C_6H_5—C=N—C_6H_4—CH_3 \end{matrix} \quad [3])$$

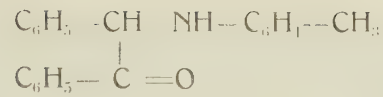
Diese Reaktion ließ sich indessen nicht durchführen, vielmehr erhielten W. v. Miller und Plöchl bei ihren zahlreichen in dieser Richtung unternommenen Versuchen, die sie wie die Benzoincondensation mittelst CN—K in alkoholischer Lösung ausführten, neben kleinen Mengen einer gemischten Benzoinverbindung von der Form:

---

[1]) Vgl. W. v- Miller und Plöchl, Ber. 27, pg. 1298 und Ber. 29, pg. 1729.

[2]) Vgl. Ber. 25, pg. 2020 u. s. f. sowie Ber. 27, pg. 1296 u. Ber. 29, pg. 1729.

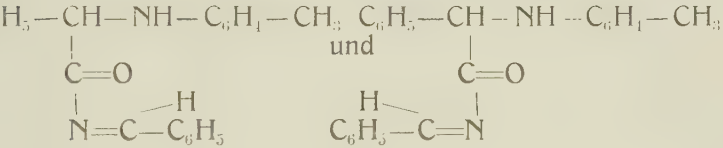
[3]) Vgl. Ber. 29, pg. 1729.



[1])

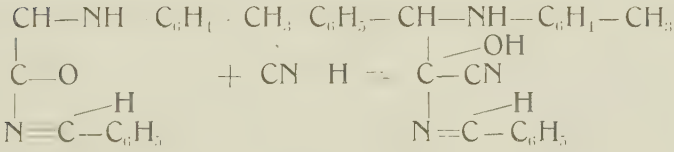
Drei gänzlich unerwartete Produkte, von denen zwei geometrisch isomer sind und keine ausgesprochenen sauren Eigenschaften besitzen, während das dritte eine Säure ist, die sich der Zusammensetzung nach von den Isomeren durch einen Mehrgehalt der Bestandtheile der Ameisensäure unterscheidet.

W. v. Miller und Plöchl legten den beiden im Verhältnis der Isomerie zu einander stehenden Verbindungen die folgende Constitution bei:



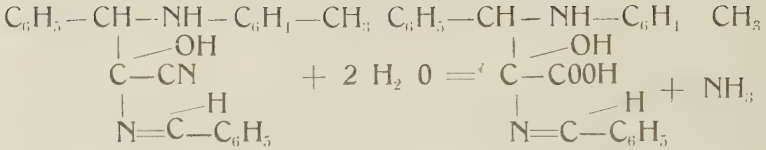
Den dritten Körper dachten sie sich entstanden durch Addition von Blausäure an den Carbonylsauerstoff der obigen Isomeren und Verseifung des entstandenen Nitrils zur Säure:

I.



[1]) W. v. Miller u. Plöchl arbeiteten mit Benzylidenparatoluidin, vgl. Ber. 29, 1730.

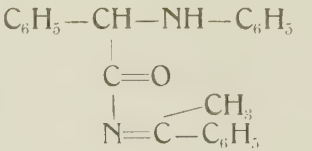
II.



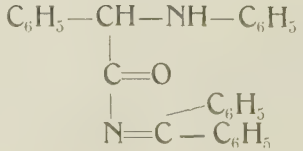
Da die empirische Zusammensetzung der Isomeren es nahe legte anzunehmen, dass dieselben durch Condensation von primär gebildetem Nitril mit Benzaldehyd entstanden waren, wurde später der Einfachheit halber das schon fertig gebildete Nitril mit Benzaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung condensirt. Hierbei wurden die genannten Condensationsprodukte in der That in bei weitem besserer Ausbeute erhalten als vorher; es erscheint also dadurch die obige Annahme gerechtfertigt.

Diese neue von W. v. Miller und Plöchl aufgefundene Reaktion erwies sich als eine allgemeine und wurde im Laboratorium der technischen Hochschule mit einer großen Zahl von Basen und Aldehyden durchgeführt. Dagegen war bisher noch nie versucht worden, ob sich auch Ketone in dieser Weise mit Nitrilen würden vereinigen lassen, und so wurde mir die Aufgabe gestellt, Benzylidenanilinnitril einerseits mit Acetophenon, anderseits mit Benzophenon zu condensiren.

Hierbei waren nach dem oben Gesagten die Verbindungen:



beziehungsweise



zu erwarten und bei vollkommener Analogie auch noch die Säuren, die durch Blausäureaddition an den Carbonylsauerstoff und nachfolgende Verseifung der so entstandenen Cyanhydrine möglich sind. Es zeigte sich jedoch, dass die Ketone überhaupt nicht in Reaktion treten, sondern dass sich die Prozesse lediglich an dem Benzylidenanilinnitril abspielen.

Dadurch hat natürlich meine ursprüngliche Arbeit eine gänzlich andere Richtung erhalten, und meine Hauptaufgabe war jetzt das Studium der Veränderungen, welche das Benzylidenanilinnitril unter dem Einfluss von alkoholischem Kali erfährt. Des weiteren habe ich dann noch versucht, festzustellen, ob auch andere analoge Nitrile, wie z. B. das Benzylidenparatoluidinnitril entsprechende Veränderungen erleiden und erlaube mir im Folgenden die Resultate meiner Untersuchungen mitzutheilen.

I.

Versuch, Benzylidenanilinnitril mit Acetophenon unter dem Einflusse von alkoholischem Kali zu condensiren.

50 gr Benzylidenanilinnitril wurden in 370 gr Alkohol gelöst und hiezu die acquivalente Menge Acetophenon und eine Lösung von 12 gr Kali in möglichst wenig Alkohol gegeben. Die Lösung, die bei der Zugabe des Kalis röthlich wurde, sich aber durch Schütteln wieder entfärbte, wurde $^5/_4$ Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei die Farbe von hellgelb in ein immer tieferes Roth überging und ein Geruch nach Isonitril deutlich wahrzunehmen war. Alsdann blieb das Reaktionsgemisch stehen, wobei innerhalb 5 Tagen eine reichliche Abscheidung gelber, zu Büscheln vereinigter Nadeln oder Prismen erfolgte. — Als keine weitere Vermehrung der Krystalle eintrat, wurde die ganze Masse scharf abgesaugt und mit wenig Alkohol nachgewaschen, wobei sich zeigte, dass die erhaltenen Krystalle nicht gelb sind, wie es ursprünglich den Anschein gehabt hatte, sondern schneeweiß. — Der so erhaltene Körper war stark alkalihaltig und wurde behufs Reinigung vom Alkali, solange mit heißem Wasser behandelt, bis eine Probe auf dem Platinblech vollständig aschefrei verbrannte, wozu ein 2—3 maliges Anrühren mit heißem Wasser vollständig genügte. Die Menge des erhaltenen Produktes betrug 15 gr. — Aus dieser geringen Ausbeute folgt, dass neben

dem angegebenen Körper noch andere Produkte entstanden sein müssen. Um aber die Darstellung meiner Ergebnisse nicht zu compliciren, will ich diese Produkte, die für meine Arbeit nur nebensächliche Bedeutung haben, vorläufig unberücksichtigt lassen.

Der unter den oben angegebenen Bedingungen als das Hauptprodukt der Reaktion sich ergebende Körper ist beinahe völlig unlöslich in Aethylalkohol, Methylalkohol, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton und nur aus heißem Benzol, das etwa $^1/_2$ % des Körpers zu lösen vermag, in einigermaßen größeren Mengen umzukrystallisiren. Hochsiedende Lösungsmittel, wie Anilin und Phenol, lösen allerdings beim Erhitzen reichliche Mengen des Körpers auf. Hierbei tritt aber, wie weiter unten näher beschrieben werden wird, totale Zersetzung ein. Die Krystallisation aus Benzol besteht aus weißen, ganz feinen Nädelchen, die bei 208° gelb werden und bei 211° [1]) unter Zersetzung und Gasentwickelung zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Die Substanz hält hartnäckig Benzol fest und es muß dieselbe daher vor dem Analysiren längere Zeit im Trockenschrank auf 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden.

Der auf diese Art vorbereitete Körper ergab bei der Verbrennung folgende Resultate:

1. 0.1935 gr Substanz gaben 0.5910 gr Kohlensäure und 0.1067 gr Wasser.

0.1634 gr Substanz lieferten 17.8 cm³ Stickstoff bei 29° und 729.5 mm Barometerstand.

Gefunden:

C = 83,20 %
H = 6,12 %
N = 11,48 %

[1]) Bei raschem Erhitzen schmilzt der Körper erst bei 215°.

2. 0.1661 gr Substanz gaben 0.5062 gr Kohlensäure und 0.0920 gr Wasser.

0.1267 gr Substanz lieferten 13.6 cm^3 Stickstoff bei 22° und 728.8 mm Barometerstand.

Gefunden:

C = 83,11 %
H = 6,14 %
N = 11,70 %

Nach diesem Ergebnis enthält der Körper keinen Sauerstoff und kann infolgedessen auch nicht das oben formulirte Produkt sein, welches nach den früheren analogen Versuchen mit Aldehyden zu erwarten gewesen wäre. Dass aber hierbei das Acetophenon überhaupt nicht in Reaktion getreten war, konnte zunächst nicht vermuthet werden und ergab sich erst bei einem Parallelversuch mit Benzophenon.

II.

Versuch, Benzylidenanilinnitril mit Benzophenon unter dem Einflusse von alkoholischem Kali zu condensiren.

Zu diesem Zweck wurden 50 gr Benzylidenanilinnitril in 370 gr Alkohol gelöst, die aequivalente Menge Benzophenon und eine Lösung von 12 gr Kali in möglichst wenig Alkohol hiezugegeben und das ganze Reaktionsgemisch darauf $^3/_4$ Stunden am Rückflusskühler gekocht. Aus der Flüssigkeit, welche während des Kochens wie bei der Acetophenoncondensation immer tiefer roth wurde und auch den dort wahrgenommenen Isonitrilgeruch verbreitete, schied sich nach ungefähr 5 Tagen eine dem vorigen Produkt dem Aussehen nach vollständig gleiche Krystallmasse aus, die abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen, schneeweiß wurde. Diese vom Alkali nach bekannter Art befreite Krystallmasse, die beiläufig in derselben Menge erhalten wurde, wie das vorhin beschriebene Produkt, ließ sich wie dieses aus heißem Benzol in weißen, ganz feinen Nädelchen erhalten, die bei 208° gelb werden und bei 211° unter Zersetzung und starker Gasentwickelung zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Auch in allen übrigen Punkten erwies es sich als vollständig identisch mit dem oben beschriebenen Produkt, und es ergiebt sich somit als unmittelbare Folgerung, dass die Ketone bei den obigen Condensationen gar nicht in Reaktion getreten sind, sondern dass das erhaltene Produkt aus Benzylidenanilinnitril allein entstanden sein muß.

III.

Direkter Nachweis, dass das Produkt vom Schmelzpunkt 211° aus Benzylidenanilinnitril allein besteht.

Zu diesem Zwecke behandelte ich 50 gr Benzylidenanilinnitril unter genau denselben Bedingungen wie vorher die Gemische aus Benzylidenanilinnitril und den Ketonen mit alkoholischem Kali. Das Reaktionsgemisch, das beim Kochen am Rückflusskühler dieselben Veränderungen erlitt, wie sie bei den vorhergehenden Condensationen eingetreten waren, setzte nach 5 tägigem Stehen einen Körper ab, der gereinigt und aus heißem Benzol umkrystallisirt, sich als so vollständig übereinstimmend mit dem bei der Condensation von Benzylidenanilinnitril mit Acetophenon respektive Benzophenon erhaltenen Produkte erwies, dass die Identität aller drei Körper sicher fest steht. Es war also damit der Eintritt einer bisher noch nicht beobachteten neuen Reaktion des Benzylidenanilinnitrils constatirt, und es ergab sich nunmehr die Aufgabe, dieselbe womöglich aufzuklären.

IV.

Versuche zur Ermittelung der Constitution des weißen Körpers vom Schmelzpunkt 211°.

Wie ich schon früher bemerkt habe, ist der Körper vom Schmelzpunkt 211° sehr schwer löslich in heißem Benzol und fast unlöslich in allen übrigen gebräuchlicheren Lösungsmitteln. Leicht löst er sich dagegen beim Erhitzen mit Anilin und Phenol, aber nur unter Zersetzung.

Der Körper zeigt weder sauren noch basischen Charakter und wird von verdünnter Salz- und Schwefelsäure bei kurzem Kochen kaum angegriffen. Erst nach zweistündigem Kochen desselben mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler bemerkt man in letzterem Oeltröpfchen, die aufgefangen intensiv nach Benzaldehyd riechen. — Durch ungefähr 30 stündiges Kochen kann die Substanz beinahe ganz in Lösung gebracht werden, und die inzwischen roth gewordene Flüssigkeit hinterlässt dann beim Eindampfen eine Menge NH_4—Cl, ein Beweis, dass NH_3 abgespalten wurde. Eine organische Säure, oder einen andern Körper aus den Zersetzungsprodukten zu isoliren, ist mir jedoch nie gelungen.

Erwärmt man den Körper mit conc. Schwefelsäure oder verdünnter Salpetersäure, so tritt schon bei schwachem Erwärmen Zersetzung unter Entwicklung eines intensiven Benzaldehydgeruches ein. Ebenso erfolgt totale Zersetzung beim Erhitzen des Körpers mit chromsaurem Kali in saurer

Lösung und zwar hier unter Entwickelung eines deutlichen Chinongeruches. Man wird also hiedurch zur Annahme berechtigt, dass in dem Körper zwei verhältnismäßig leicht abspaltbare Gruppen vorhanden sein müssen, nämlich ein Benzylidenrest und ein zu Chinon oxydirbarer Anilinrest.

Gegen verdünnte Natronlauge ist der Körper sehr beständig. Er kann darin bis zum Kochen erhitzt werden, ohne die geringste Zersetzung zu erleiden. Ganz anders verhält er sich aber gegen alkoholisches Kali, mittelst welchem ich eine glatte Spaltung erzielte. Wird der Körper mit einer alkoholischen Kalilösung vorsichtig erwärmt, so dass keine Gelbfärbung eintritt, so kann er nach einiger Zeit vollständig in Lösung gebracht werden. Diese Lösung ergiebt beim Verdünnen mit viel Wasser eine milchige Fällung, die nach etwa 24 stündigem Stehen sich zu einem gut krystallisirten, glänzend weißen Körper vom Schmelzpunkt 53° verdichtet, welcher durch Kochen mit verdünnter Salzsäure glatt in Benzaldehyd und Anilin gespalten werden kann. Anderseits lässt sich das Produkt durch Behandlung mit Blausäure in Benzylidenanilinnitril verwandeln. Es ist also dadurch sicher erwiesen, dass es Benzylidenanilin ist.

Da das Benzylidenanilin bei der oben erwähnten Spaltung im Verhältnis zur angewandten Substanz in großer Menge entsteht, so lag der Gedanke nahe, dass man es bei dem weißen Körper vom Schmelzpunkt 211° mit einem größeren Atomkomplex, bestehend aus mehreren Molekülen des angewandten Nitrils, oder Nitril und Schiffscher Base zu thun habe, und ich betrachtete es daher als meine nächste Aufgabe, die Größe dieses Atomkomplexes durch eine Molekulargewichtsbestimmung festzustellen.

Von sämmtlichen Methoden, die dem Chemiker für diesen Zweck zur Verfügung stehen, konnten für mich wegen der Zersetzlichkeit und Schwerlöslichkeit meines Produktes von vornherein bloß die Methode der Siedepunktserhöhung in Betracht kommen. Leider aber fand ich alsbald, dass auch diese Methode für meinen Fall unbrauchbar war.

zol löst nämlich einen viel zu geringen Prozentsatz des Körpers, um eine Molekulargewichtsbestimmung mit halbwegs annähernder Genauigkeit ausführen zu können, und hochsiedende Lösungsmittel, wie Anilin und Phenol, die das Produkt beim Erhitzen mit großer Leichtigkeit lösen, thun dies, wie ich schon erwähnt habe, bloß unter gleichzeitiger Zersetzung der Substanz.

Die Erscheinungen, die ich bei diesen Versuchen im Einzelnen beobachtet habe, sind folgende: Uebergießt man den weißen Körper mit Anilin und erhitzt, so färbt sich das Anilin intensiv gelb, und die Substanz geht nach einigem Kochen vollständig in Lösung. Lässt man nun erkalten, so fällt nichts aus. Versetzt man jedoch die Lösung mit Methylalkohol und kocht auf, so fällt eine erhebliche Quantität eines krystallinischen, gelbgrünen Körpers vom Schmelzpunkt 180—185 aus, während das Filtrat von diesem Körper nach einiger Zeit schön gelbe, monokline Tafeln abscheidet, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 142° zeigen. In ganz der nämlichen Weise verläuft der Prozess, wenn man statt Anilin, Phenol verwendet, wodurch also bewiesen ist, dass bei der Bildung der erhaltenen gelben Körper nicht die Lösungsmittel, sondern lediglich die hohe Siedetemperatur derselben verändernd wirken.

Durch diese Erkenntnis kam ich zu der Vermuthung, dass dieselben Körper entstehen müssten, wenn ich meinen weißen Körper allein bis eben über seinen Schmelzpunkt erhitzen würde und stellte demzufolge einen diesbezüglichen Versuch an. In der That erhielt ich hierbei auch nach ganz kurzem Erhitzen des Körpers auf 220—225° eine gelbe Schmelze, die mit wenig Methylalkohol erwärmt, denselben gelbgrünen und im Filtrat denselben gelben Körper absetzte, wie ich sie beim Kochen des bei 211° schmelzenden Körpers in Anilin und Phenol erhalten hatte. Erhitzte ich den Körper etwas länger auf die oben erwähnte Temperatur, vielleicht eine viertel Stunde, so gelang es mir, den gelb-

grünen Körper ganz zu umgehen, so dass letzterer bloß als Zwischenprodukt beim Uebergange des weißen in den gelben Körper angesehen werden darf.

Bei einem Versuch, den gelbgrünen Körper umzukrystallisiren, musste ich leider die Wahrnehmung machen, dass er in allen von mir dazu verwendeten Lösungsmitteln beinahe unlöslich ist und beim Erkalten in solch' geringen Mengen ausgeschieden wird, dass mir eine eingehendere Untersuchung desselben unmöglich war.

Nach diesem negativen Ergebnis war es daher von besonderer Wichtigkeit für mich:

1.) Die Constitution des erhaltenen gelben Produktes vom Schmelzpunkt 142° zu ermitteln und
2.) die bei der Bildung dieses Körpers entstandenen Nebenprodukte zu untersuchen.

I.

Der gelbe Körper vom Schmelzpunkt 142°.

Zur Darstellung desselben in größerem Maßstabe, erhitzte ich im Schwefelsäurebad 20 gr des bei 211° schmelzenden Körpers eine viertel Stunde auf 220–225°. — Die bei 208° gelb gewordene Substanz schmolz bei 211° unter starkem Aufschäumen zu einer klaren, dunkelgelben Schmelze, die nach dem Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Der ganze Krystallkuchen wurde hierauf in Alkohol in der Hitze gelöst und stehen gelassen. Nach zwei Tagen hatten sich schöne, gelbe, bei 141° schmelzende Krystalle abgeschieden, deren Menge 5 gr betrug. Dieselben wurden aus Methylalkohol umkrystallisirt und zeigten nach dreimaligem Umkrystallisiren den konstanten Schmelzpunkt 142°.

Der auf diese Weise ganz rein erhaltene Körper ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.1729 gr Substanz gaben 0.5483 gr Kohlensäure und 0.0912 gr. Wasser.

0.1581 gr Substanz lieferten 12.8 cm^3 Stickstoff bei 27° und 721 mm Barometerstand.

Gefunden:

C = 86, 46 %
H = 5, 86 %
N = 8, 52 %

Nach diesem Analysenresultat, sowie nach Schmelzpunkt, Aussehen und dem weiter unten geschilderten ganzen Verhalten, lässt sich der Körper als identisch mit dem zuerst von M. Siegfeld [1]) und später von Lachowicz [2]) erhaltenen Benzildianil erkennen. Nach Siegfeld besitzt derselbe folgende Constitution:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - N = C - C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5 - N = C - C_6H_5 \end{array}$$

Berechnet:

C = 86,6 %
H 5,55 %
N = 7,77 %

Der Körper ist in Alkohol und Aether nicht sehr schwer, in Benzol und Chloroform aber leicht löslich.

Um noch weiteres Beweismaterial für die Identität dieser beiden Körper zu erhalten, habe ich die Versuche,

[1]) Ber. 25, pg. 2601.
[2]) Wiener Monatshefte 14, pg. 283.

die seinerzeit schon von M. Siegfeld und K. Auvers[1]) bezw. von Lachowicz[2]) zur näheren Charakteristik des Benzildianils angestellt wurden, mit meinem Körper vom Schmelzpunkt 142° wiederholt. Obige Forscher fanden, dass bei der Einwirkung einer Lösung von Hydroxylamin in wenig Wasser auf eine ziemlich concentrirte alkoholische Lösung von Benzildianil Entfärbung der Lösung eintritt und nach einiger Zeit die Abscheidung eines, in farblosen Nädelchen krystallisirten Körpers erfolgt, der nach zweimaligem Umkrystallisiren bei 211° schmilzt und das Oximderivat des Benzilmonanils darstellt. Die Bildungsweise dieses Oximes wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5—C\ \ N—C_6H_5 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5—C\ \ N\ \ C_6H_5 \end{array} + H_2\ \ N—OH =$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5—C\ \ N—OH \\ \quad\quad | \\ C_6H_5—C—N—C_6H_5 \end{array} + C_6H_5—NH_2$$

Weiter giebt Lachowicz an, dass eine alkoholische Lösung von Benzildianil mit Salzsäure erwärmt, sich entfärbt und nach dem Erkalten schön ausgebildete, gelbe Nadeln ausscheidet, die nach einmaligem Umkrystallisiren bei 95° schmelzen und ihrem ganzen Verhalten nach nur Benzil sein können, dessen Entstehung sich leicht in folgender Art erklären lässt:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C\ \ N—C_6H_5 \\ \quad\quad | \\ C_6H_5—C=N—C_6H_5 \end{array} + 2\ H_2\ 0 + 2\ HCl =$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5\ \ C\ \ O \\ \quad\quad | \\ C_6H_5—C\ \ O \end{array} + 2\ C_6H_5—NH_2\ HCl$$

[1]) Ber. 25, pg. 2598.

[2]) Wiener Monatshefte 14, pg. 284.

Da ich in derselben Weise auch bei meinem Körper vom Schmelzpunkt 142° einerseits zu dem Oximderivat vom Schmelzpunkt 211°, anderseits zu Benzil gekommen bin, ist die Identität meines gelben Körpers mit Benzildianil in sicherer Weise bewiesen.

II.

Die bei der Bildung des gelben Körpers entstandenen Nebenprodukte.

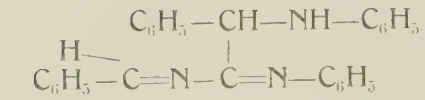
Wie schon einmal bemerkt, schmilzt der weiße Körper unter starkem Aufschäumen zu einer klaren, dunkelgelben Schmelze, aus welcher auch nach dem Schmelzen das Aufsteigen von Blasen sichtbar ist, ein Beweis, dass bei der Ueberschmelzung ein Gas abgespalten wird. Da nun ein, während des Aufschäumens in das Schmelzgefäß getauchter, mit Silbernitrat befeuchteter Glasstab sich mit einem dicken, weißen, käsigen Niederschlag von Cyansilber überzieht, ist der Beweis gegeben, dass das entweichende Gas nichts anderes, als Blausäure sein kann.

Aus dem Filtrat vom gelben Körper wurde der Alkohol durch Verdunsten lassen entfernt. — Das zurückbleibende Oel erstarrte nach einiger Zeit zu einer Krystallmasse, die aus Methylalkohol in schönen, farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 53° krystallisirt und ihrem ganzen Verhalten nach Benzylidenanilin ist.

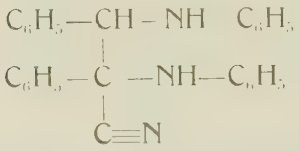
Der weiße Körper zerfällt also bei Ueberschmelzung desselben unter Blausäureabspaltung in Benzildianil und Benzylidenanilin.

Unter Berücksichtigung dieser Thatsache lassen sich nun folgende beiden Formeln für den Körper vom Schmelzpunkt 211° aufstellen, die beide der analytischen Zusammensetzung desselben entsprechen.

I.



II.



Berechnet:

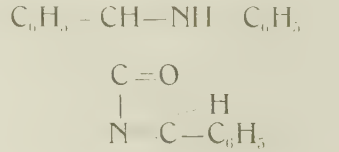
C 83,29 %
H = 5,91 %
N 10,79 %

Gefunden:

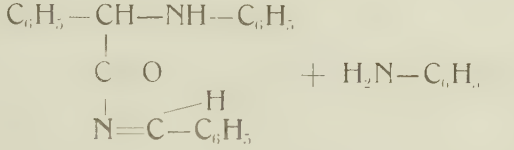
I.		II.	
C	83,20 %	C	83,11 %
H	6,12 %	H	6,14 %
N =	11,48 %	N =	11,70 %

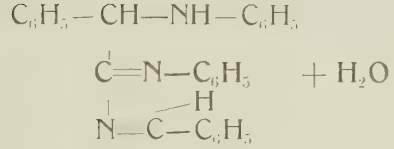
Um womöglich ein sicheres Beweismittel für die Giltigkeit der einen oder andern Formel zu bekommen, versuchte ich den weißen Körper vom Schmelzpunkt 211° im Sinne dieser Formeln synthetisch aufzubauen:

Wenn wir die Struktur der Formel I näher betrachten, unterscheidet sie sich von der Formel



der beiden isomeren Säureamide, die Bruhn [1]) beim Kochen molekularer Mengen vom Benzylidenanilinnitril mit alkoholischem Kali erhielt, bloß durch einen Mehrgehalt von einem Molekül Anilin und einem Mindergehalt von einem Molekül Wasser. Es wäre nun denkbar, dass der Körper vom Schmelzpunkt 211° aus einem der beiden durch obige Formeln ausgedrückten stereoisomeren Säureamide durch Condensation mit Anilin nach der Gleichung



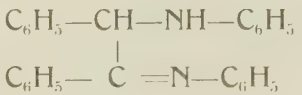


entstanden ist. Ich versuchte daher diese Reaktion zu realisiren. — Zu diesem Zwecke suspendirte ich 5 gr des Bruhnschen Säureamides vom Schmelzpunkt 249° in 200 gr Alkohol und gab die aequivalente Menge Anilin dazu. Da beim Kochen keine andere Erscheinung wahrzunehmen war, als dass ein Theil der Substanz in Lösung ging, gab ich zu der heißen Lösung eine Spur Kali in wenig Alkohol gelöst, worauf der bis jetzt nicht ganz gelöste Körper sofort in Lösung ging. Hierauf wurde die Flüssigkeit $^3/_4$ Stunden am Rückflusskühler gekocht, doch setzte die röthlich gewordene Flüssigkeit auch nach langem Stehen keine Krystalle des Körpers vom Schmelzpunkt 211° ab. Da ich ferner auch nach dem Eindampfen der Lösung auf

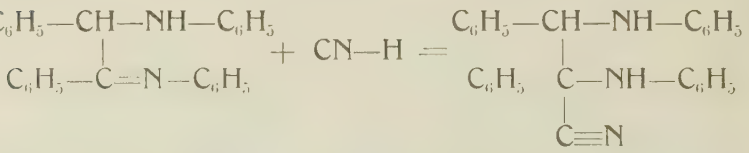
[1]) Ber. 31, pg. 2699.

$^1/_3$ des ursprünglichen Volumens nichts von diesem Körper erhielt und mir derselbe in Folge seiner schweren Löslichkeit unter diesen Umständen nicht hätte entgehen können, so war bewiesen, dass derselbe in der angegebenen Weise nicht entsteht.

Vor mehreren Jahren hat Br. Lachowicz [1]) durch Zusammenschmelzen von Benzoin mit salzsaurem Anilin einen Körper dargestellt, den er Benzoinanilanilid nannte und dem er folgende Constitution beilegt:



Von diesem ausgehend versuchte ich durch Blausäureanlagerung zu einem Produkt von der Formel II zu gelangen.

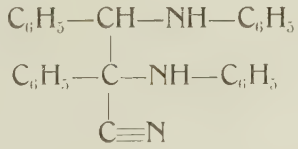


Zur Darstellung des Benzoinanilanilids verfuhr ich in folgender Weise:

12 gr salzsaures Anilin (2 Mol) wurden mit 10 gr Benzoin (1 Mol) in einer Reibschale innig zusammengemischt und in einem Kölbchen im Schwefelsäurebad auf 170—180° erhitzt. Es entweichen alsbald in großer Menge Wasser- und Salzsäuredämpfe, während das Gemisch sich verflüssigt. Unterstützt man die Reaktion unter fortwährendem Schütteln von Zeit zu Zeit durch Erwärmen, solange noch Salzsäuredämpfe entweichen, so wird zuletzt, je nach der Reinheit der angewandten Körper, eine mehr

[1]) Monatshefte 14, pg. 281.

oder minder dunkelgefärbte Schmelze erhalten, die sich in heißem Alkohol zu einer blau fluorescirenden Flüssigkeit löst. Aus derselben scheidet sich das Benzoinanilanilid in farblosen Säulen aus, die, wie Lachowicz angegeben hat, bei 125° schmelzen. Die Ausbeute betrug 7 gr. 2 gr dieses Körpers habe ich sehr fein zerrieben und in einem dickwandigen Fläschchen mit überschüssiger Blausäure übergossen. Die Substanz blieb jedoch auch bei dreitägigem Stehen vollständig intakt. Um die Einwirkung der Blausäure zu begünstigen, versetzte ich darauf das Gemisch mit Aether. Der feste Körper ging hierbei mit blauer Fluorescenz in Lösung, ohne irgend welche Veränderung zu erleiden. Da auch dieser Versuch misslang, versuchte ich die Anlagerung durch Erwärmung zu bewirken. Aber selbst nach achtstündigem Erhitzen des obigen Gemisches im Rohr auf 70° trat keine Anlagerung ein, sondern das Produkt vom Schmelzpunkt 125° wurde beim Verdunsten des Röhreninhaltes vollkommen unverändert zurückgewonnen. Eine Bestätigung der Formel



für das Produkt vom Schmelzpunkt 211° war also leider auf diesem Wege nicht möglich.

Da bei der Entstehung des weißen Körpers nach der Formel II von einem der beiden in Reaktion tretenden Moleküle Nitril die Blausäure abgespalten werden muß, glaubte ich annehmen zu dürfen, die Ausbeute des weißen Körpers dadurch erheblich steigern zu können, dass ich, statt Nitril allein, die schon fertig gebildeten Componenten Nitril und Schiffsche Base der Einwirkung von Alkali unterwarf. In dieser Annahme wurde ich aber getäuscht. Statt meines weißen Körpers erhielt ich vielmehr das oben

erwähnte bei 249° schmelzende Produkt von Bruhn, und bei einem zweiten Versuch, bei dem ich sehr wenig Alkali anwandte, erhielt ich zwar meinen weißen Körper vom Schmelzpunkt 211°, aber nicht in besserer Ausbeute als sonst.

Da mir der synthetische Aufbau meines Körpers misslungen war, versuchte ich durch Acetylirung bezw. Benzoylirung die Zahl der in demselben enthaltenen Imidogruppen festzustellen, kam aber hierbei nicht zu verwerthbaren Ergebnissen. Dagegen ist mir die Herstellung einer Nitrosoverbindung gelungen.

Zum Zwecke der Gewinnung derselben suspendirte ich den fein zerriebenen Körper in Aether und leitete in die mit Eis gekühlte aetherische Flüssigkeit gasförmige salpetrige Säure ein. Während des Einleitens hat man dafür zu sorgen, dass der Körper in der aetherischen Flüssigkeit fortwährend umgerührt wird. Nach kurzer Zeit nimmt das Produkt eine total andere Beschaffenheit an, indem es gelb wird und aus dem pulverigen Zustand, in welchem es sich anfänglich befindet, immer mehr in einen krystallinischen Zustand übergeht. Sobald die frisch aufgewirbelten Theilchen sich rasch zu Boden setzen, kann man sicher annehmen, dass der größte Theil des weißen Körpers in die Nitrosoverbindung umgewandelt worden ist. Dieselbe wird nun abgesaugt, mit Aether nachgewaschen und getrocknet. Aus 10 gr des weißen Körpers erhielt ich auf diese Weise 8 gr rohe Nitrosoverbindung. Löst man dieselbe in der Hitze in Methylalkohol, so scheidet sich nach dem Erkalten eine Krystallmasse ab, welche dem Aussehen nach ein Gemisch verschiedener Körper zu sein scheint. Mit bloßem Auge kann man sehr deutlich zwei Krystallformen unterscheiden. Den Boden des Krystallisationsgefäßes bedecken Wärzchen und über denselben erheben sich schön ausgebildete, große, plattenförmige Krystalle.

Es war mir möglich, auf rein mechanischem Wege die

beiden Krystallisationen zu trennen und als solche zu untersuchen, und auffallenderweise ergab sich nun hierbei, dass beide Produkte denselben Schmelzpunkt zeigten und mit gleicher Intensität die Liebermannsche Nitrosoreaktion gaben. Ich schloss hieraus, dass beide Produkte im Verhältnis der Dimorphie zu einander stehen und versuchte infolgedessen durch ganz allmähliges Abkühlen lassen der methylalkoholischen Lösung der beiden Nitrosoverbindungen eine gleichartige Krystallisation derselben zu erzielen. In der That gelang es mir auch auf diese Weise ein dem Aussehen nach ganz gleichartiges Produkt zu erhalten, so dass ich nicht zweifle, dass die beiden zuerst erhaltenen Krystallisationen lediglich verschiedene Ausbildungsformen eines und desselben Körpers sind.

Das Nitrosoprodukt ist ziemlich schwer löslich in Methylalkohol und Aethylalkohol, und beinahe ganz unlöslich in Aether. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Methylalkohol ist der Körper ganz rein und schmilzt dann unter Zersetzung und Braunfärbung bei 129°.

Zur Analyse gebracht ergaben:

0.1585 gr Substanz 0.4203 gr Kohlensäure und 0.0730 gr Wasser.

0.2006 gr. Substanz lieferten 29 cm^3 Stickstoff bei 23° und 722 mm Barometerstand.

Gefunden:

C = 72,30 %
H = 5,11 %
N = 15,55 %

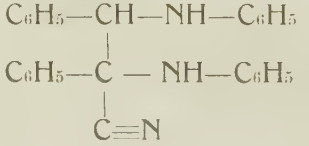
Die der Formel I und II entsprechenden Nitrosoverbindungen würden folgende empirische und prozentuale Zusammensetzung haben:

Nach Formel I	Nach Formel II
$C_{27} H_{22} N_4 O$	$C_{27} H_{21} N_5 O_2$
in Prozenten:	
C = 77,51 %	C = 72,48 %
H = 5,26 %	H = 4,69 %
N 13,39 %	N = 15,65 %
O = 3,83 %	O = 7,15 %

Es entsprechen also die erhaltenen Zahlen in sehr befriedigender Weise der Formel II.

Dadurch ist Formel I ganz unhaltbar geworden, während Formel II derart an Wahrscheinlichkeit gewonnen hat, dass ich nicht zweifle, dass dieselbe dem Körper vom Schmelzpunkt 211° wirklich zukommt.

Mit Ausnahme des einen missglückten Versuches, den weißen Körper im Sinne der Formel II synthetisch darzustellen*), sprechen alle von mir angestellten Versuche wie: Bildung des Benzildianils, Spaltung in zwei Moleküle Benzylidenanilin, Abspaltung von Blausäure, Bildung eines Dinitrosoproduktes und hauptsächlich die Analysen für einen Körper von der Constitution:



*) Erschüttert wird die Formel II durch den negativen Ausfall dieses Versuches in keiner Weise. Derselbe zeigt eben nur, dass das Benzoinanilanilid der Anlagerung von Blausäure nicht fähig ist. Etwas anderes wäre es gewesen, wenn bei der Anlagerung von Blausäure an Benzoinanilanilid ein Nitril erhalten worden wäre, welches verschieden vom weißen Körper vom Schmelzpunkt 211° gewesen wäre; dann natürlich wäre Formel II unhaltbar geworden.

Dass ich durch Behandlung mit verschiedenen Säuren zu keinem Verseifungsprodukt gekommen bin, mag in der leichten Zersetzbarkeit des Körpers und in der leichten Abspaltbarkeit der Blausäure seinen Grund haben.

Es war nun für mich von großem Interesse, zu sehen, ob sich die Reaktion, die mich zur Bildung des Körpers vom Schmelzpunkt 211° geführt hatte, auch auf andere homologe Nitrile zu übertragen sein würde, und ich habe daher zunächst Benzylidenparatoluidinnitril der Einwirkung von alkoholischem Kali unterworfen.

Condensation von Benzylidenparatoluidinnitril mit alkoholischem Kali.

50 gr Benzylidenparatoluidinnitril wurden in 340 gr Alkohol gelöst, hiezu 12 gr Kali in möglichst wenig Alkohol zugegeben und das ganze Gemisch $^5/_4$ Stunden am Rückflusskühler gekocht, wobei die anfangs gelbe Flüssigkeit, intensiv roth wurde und deutlich den Geruch nach Isonitril erkennen ließ. Da nach $1^1/_2$ tägigem Stehen keine Krystallisation zu bemerken war, wurde die Flüssigkeit bis auf die Hälfte eingedampft. — Schon nach einem Tage hatte sich der Kolben mit einer voluminösen Masse erfüllt, die scharf abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen, weiß wurde. Nachdem diese wie früher vom Alkali befreit war, konnte sie aus Alkohol in Form von ganz feinen Nädelchen erhalten werden, die ganz rein bei 261°[1]) schmolzen. Durch Eindampfen der Lösung konnten weitere Mengen desselben Produktes gewonnen werden.

Die ganz reine Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

[1]) Bei der Schmelzpunktsbestimmung muß rasch erhitzt werden.

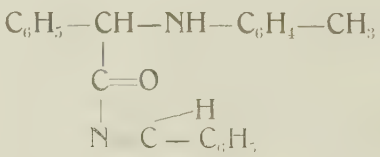
0.1463 gr Substanz gaben 0.4301 gr Kohlensäure und 0.0854 gr Wasser.

0.2276 gr Substanz lieferten 18.2 cm³ Stickstoff bei 723 mm Barometerstand.

Gefunden:

C = 80,17 %
H = 6,48 %
N = 8,66 %

Wider alle Erwartung enthält der Körper, wie die die Analyse zeigt, Sauerstoff, ein Beweis, dass in diesem Falle die oben beschriebene Reaktion nicht zu Stande gekommen ist. Wie ich alsbald feststellen konnte, war statt dessen der Körper entstanden, den Rampini[1]) durch Condensation von Benzylidenparatoluidin, Benzaldehyd und Cyankali erhalten hat und dem nach den Untersuchungen dieses Chemikers die Zusammensetzung:



zukommt.

Um noch einen weiteren Beweis für die Identität dieser beiden Körper anführen zu können, habe ich, wie Rampini, das erhaltene Produkt in sein Isomeres übergeführt.

Zu diesem Zweck wurden 4 gr des bei 261° schmelzenden Körpers mit einer 10 % Kalilösung solange erwärmt, bis Lösung eintrat. Der beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrte Inhalt des Kölbchens, wurde von dem noch flüssigen Theil durch Absaugen entfernt und das Filtrat in Wasser

[1]) Ber. 29, pg. 1734.

gegossen. Die dabei entstandene Fällung lässt sich aus Alkohol in glasglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 197° erhalten und ist dem Schmelzpunkt und Aussehen nach genau dasselbe Produkt, welches Rampini aus seinem Körper durch Behandlung desselben mit Kalilösung erhalten und als Isomeres des bei 261° schmelzenden Körpers erkannt hat.

Wie ich hier bemerken möchte, hat das Alkali bei all' diesen Condensationen einen überaus großen Einfluss, und ich versuchte daher jetzt durch Anwendung von ganz wenig Alkali zu dem gewünschten Analogon des bei 211° schmelzenden Körpers zu gelangen.

Ich condensirte zu diesem Zweck 5 gr Benzylidenparatoluidinnitril mit einer Spur Alkali. Die Menge des Alkohols wählte ich wie gewöhnlich. Nachdem das Gemisch eine Stunde am Rückflusskühler erhitzt worden war, konnte ich nach zweitägigem Stehen eine derbe Krystallisation bemerken, welche sich jedoch bei der Untersuchung als unverändertes Benzylidenparatoluidinnitril erwies.

Das ganze Reaktionsgemisch erhitzte ich nun nach einer abermaligen Zugabe einer Spur Alkali nochmals $^3/_4$ Stunden. Die bis jetzt hellgelb gebliebene Flüssigkeit schlug in ein leichtes Roth um und nach drei Tagen hatte sich im Kolben eine ganz kleine Menge eines Körpers abgesetzt, der mit bloßem Auge betrachtet, sich als ein Gemisch von einem Pulver, durchsetzt von winzigen Krystallbüschelchen erkennen ließ. Da ich leider auf mechanischem Wege keine Trennung dieser Körper durchführen konnte und mir eine solche wegen der geringen mir zur Verfügung stehenden Menge auch auf chemischem Wege unmöglich war, kam ich auf die Idee, die ganze Masse kurze Zeit über den Schmelzpunkt zu erhitzen und die dabei entstehenden Produkte zu untersuchen. Wenn nämlich einer der beiden Körper das gewünschte Produkt war, so musste es nach den Erfahrungen beim Benzylidenanilinnitril möglich sein, durch Ueberschmelzen zu dem Benzil-

ditolil zu gelangen. In der That wurde beim Ueberschmelzen Blausäure abgespalten, und ich bekam eine gelbe Schmelze, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 162° schmelzende, gelbe, flache Nadeln absetzte und sich somit als identisch mit dem von Br. Lachowicz dargestellten Benzilditolil[1]) erwiesen.

Leider konnte ich wegen Mangel an Zeit meine Arbeit nach dieser Richtung nicht noch weiter ausdehnen, allein schon aus diesem einen neuen Versuch kann gefolgert werden, dass sich die von mir entdekte Reaktion wird verallgemeinern lassen.

[1]) Wiener Monatshefte 14, pg. 289.

Zum Schluss meiner Arbeit erlaube ich mir noch die übrigen bei den Condensationen von Benzylidenanilinnitril mit Acetophenon und Benzophenon isolirten Nebenprodukte zu charakterisiren.

I.

Nebenprodukte, erhalten bei der Condensation von Benzylidenanilinnitril mit Acetophenon.

Das dunkelrothe Filtrat von dem bei 211° schmelzenden Körper wurde in viel Wasser gegossen, wobei eine milchig getrübte Flüssigkeit erhalten wurde, die ein schweres, gelbrothes Oel absetzte. Erst nach drei bis vier Wochen hatte das stark nach Acetophenon riechende Oel einen etwas anderen Charakter angenommen. Es war jetzt von lauter Krystallen durchsetzt, die zwischen den Fingern wieder zu Oel wurden, wahrscheinlich lagen also Krystalle von Acetophenon vor.

Die darüberstehende alkalische Flüssigkeit wurde auf 50 cm^3 eingedampft, filtrirt und das Filtrat mit wenig Essigsäure angesäuert, wobei eine mehr oder weniger starke harzige Abscheidung erfolgte. Dieselbe erwies sich der Untersuchung zufolge als Benzoësäure.

Das auf der vorhergehenden Seite angeführte, halbfest gewordene Oel wurde mit wenig Alkohol behandelt, wobei ich einen Rückstand in Form eines gelblichen Pulvers bekam, welches aus Alkohol in schönen, bis zu 5 mm langen, feinen,

weißen Nadeln krystallisirte und ganz rein bei 201° ohne Zersetzung schmolz. Leider konnte ich aber auch von mehreren Ansätzen nicht soviel von dieser Substanz bekommen, als dass es mir möglich gewesen wäre, eine Untersuchung derselben vorzunehmen.

Aus dem Filtrat des bei 201° schmelzenden Körpers schieden sich nach langem Stehen schön ausgebildete, gelbe, flache Tafeln ab, die sich bei der Untersuchung als Benzildianil erwiesen, ein Beweis, dass durch das einstündige Kochen schon bei der Entstehung des Körpers vom Schmelzpunkt 211° eine theilweise Zersetzung desselben unter Bildung des gelben Körpers erfolgt. Unter Umständen krystallisirt der gelbe Körper auch in geringer Menge in Begleitung des weißen, bei 211° schmelzenden Körpers aus. In diesem Falle kann er am besten durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether von dem weißen Körper getrennt werden.

Da die gelbe aetherische Lösung, die ganz wenig von dem weißen Körper aufnimmt, beim Verdunsten zuerst den in ihr viel schwerer löslichen, weißen Körper absetzt, kann durch weiteres Verdunsten lassen der gelbe Körper quantitativ gewonnen werden.

Im Filtrat von dem gelben Körper habe ich endlich das unveränderte Acetophenon nachgewiesen, einestheils durch Destillation desselben mit Wasserdampf, anderntheils durch Darstellung seines Hydrazons. Eine kleine Menge des Filtrats mit wenig Alkohol verdünnt und mit Phenylhydrazin versetzt und erwärmt, setzte nach einiger Zeit schön ausgebildete Krystalle ab, die nach nochmaliger Krystallisation bei 105° schmolzen und somit thatsächlich Acetophenonphenylhydrazon sind.

II.

Nebenprodukte, erhalten bei der Condensation von Benzylidenanilinnitril mit Benzophenon.

Aus der Mutterlauge des Körpers vom Schmelzpunkt 211° setzte sich nach 4 wöchentlichem Stehen[1]) ein voluminöser Körper in Form von feinen Nadeln ab, der abgesaugt und mit wenig Alkohol nachgewaschen, rein weiß wurde. Aus Alkohol ließ sich das Produkt in mikroskopisch feinen Nädelchen krystallisiren, die auf einen Thonscherben gebracht, fettglänzend erschienen.

Der Körper ist unlöslich in Aether, Aceton, Benzol und Ligroin, schwer löslich in Alkohol und etwas leichter löslich in Amylalkohol. Nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol war er ganz rein und zeigte dann konstant den Schmelzpunkt 249°.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0.2444 gr Substanz gaben 0.7195 gr Kohlensäure und 0.1285 gr Wasser.

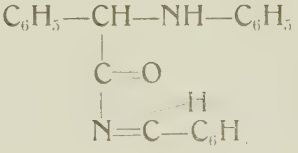
0.1804 gr Substanz lieferten 16 cm^3 Stickstoff bei 705 mm Barometerstand.

Gefunden:

C = 80,27 %
H = 5,85 %
N = 9,26 %

[1]) Die Flüssigkeit war mittlerweile dunkelroth geworden.

Hiernach ist das Produkt identisch mit dem oben erwähnten von Bruhn gefundenen Säureamid vom Schmelzpunkt 249°, dem folgende Constitution zukommt:



Nachdem Bruhn seinerzeit aus diesem Körper durch Behandlung mit Eisessig ein stereoisomeres Säureamid vom Schmelzpunkt 208° dargestellt hat[1]), musste ich auf dieselbe Art auch aus meinem bei 249° schmelzenden Körper dieses Isomere herstellen können.

Zu diesem Zwecke kochte ich 5 gr des bei 249° schmelzenden Körpers mit Eisessig und ließ dann die Lösung erkalten. Dabei schieden sich feine Krystalle aus, die beim Filtriren der Lösung sich auf dem Filter so vermehrten, dass die Lösung zu einem Brei erstarrte und nur noch wenig Flüssigkeit abzusaugen war. Es wurde dann mit immer verdünnterer Essigsäure nachgewaschen und die gewaschene und getrocknete Substanz mit Alkohol gekocht. Bei dieser Behandlung blieb ein weißer, feinpulvriger Körper zurück, der nach dem Trocknen bei 249° schmolz, also völlig reines, ursprüngliches Produkt war. Aus der Lösung in heissem Alkohol krystallisirte in farblosen, rhombischen Prismen ein bei 208° schmelzender Körper, der dem Schmelzpunkt und dem Aussehen nach völlig gleich ist mit dem von Bruhn aus seinem bei 249° schmelzenden Körper dargestellten Isomeren.

Neben dem ursprünglichen bei 249° schmelzenden Körper habe ich auch hier wieder das bei 142° schmelzende Benzildianil gefunden. Ausserdem ergab die Untersuchung

[1]) Ber. 31, pag. 2701.

des Filtrates von diesem, das ich auf dem Wasserbade soweit als möglich eindampfte und dann längere Zeit stehen ließ, noch Folgendes:

Nach 3—4 wöchentlichem Stehen hatte sich der hinterbliebene syrupöse Rückstand mit einer voluminösen Krystallmasse erfüllt, die kräftig abgesaugt und sodann mit ganz verdünntem Alkohol nachgewaschen und getrocknet wurde. In diesem Zustande, hauptsächlich aber bei einem Versuch den Körper aus Alkohol umzukrystallisiren, in welchem er sehr leicht löslich ist, konnte man die Substanz ganz deutlich als ein Gemisch verschiedener Körper erkennen. Leider war aber auch hier die Menge des mir zur Verfügung stehenden Materials viel zu gering, als dass ich eine Trennung dieser Körper hätte vornehmen, oder gar die Constitution derselben ermitteln können. Ich muß mich daher mit dem Hinweis auf dieselben begnügen.

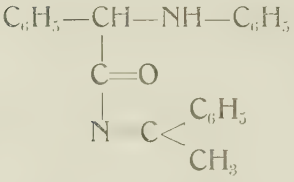
Im Filtrat von diesen Produkten musste schließlich noch das unveränderte Benzophenon vorhanden sein, welches ich in der That in gleicher Weise wie das Acetophenon durch das Hydrazon nachweisen konnte.

Ein kleiner Theil des Filtrates mit Alkohol verdünnt, wurde zu diesem Zweck mit einer Lösung von Phenylhydrazin versetzt und erwärmt, wobei ich innerhalb zweier Tage ein in schönen feinen Nadeln auskrystallisirtes Produkt bekam, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol wie das Hydrazon des Benzophenons bei 137° schmolz. Der Nachweis des Benzophenons war also hiemit geliefert.

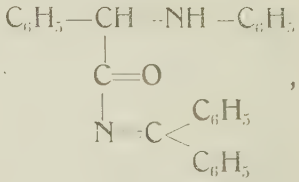
Zusammenfassung.

Das Resultat der beschriebenen Untersuchungen ist folgendes:

1. Benzylidenanilinnitril giebt beim Kochen mit Acetophenon resp. Benzophenon in alkoholisch alkalischer Lösung nicht die, nach den früher gemachten Erfahrungen zu erwartenden substituirten Säureamide von der Constitution:

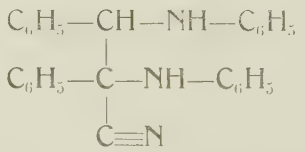


und



,

sondern es entsteht statt deren in beiden Fällen ein und derselbe Körper, welcher höchst wahrscheinlich folgende Zusammensetzung hat:



und sich auch aus Benzylidenanilinnitril durch Behandeln desselben mit alkoholischem Kali erhalten

lässt. Acetophenon und Benzophenon sind also an der Condensation nicht betheiligt.

2. Durch Ueberschmelzen liefert das erhaltene Produkt unter Abspaltung von Blausäure Benzildianil und Benzylidenanilin.
3. Dadurch, dass es mir gelungen ist, durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Benzylidenparatoluidinnitril einen analogen Körper herzustellen wie aus Benzylidenanilinnitril, bin ich berechtigt anzunehmen, dass sich die neu gefundene Reaktion auch auf andere Nitrile Schiffscher Basen wird ausdehnen lassen.